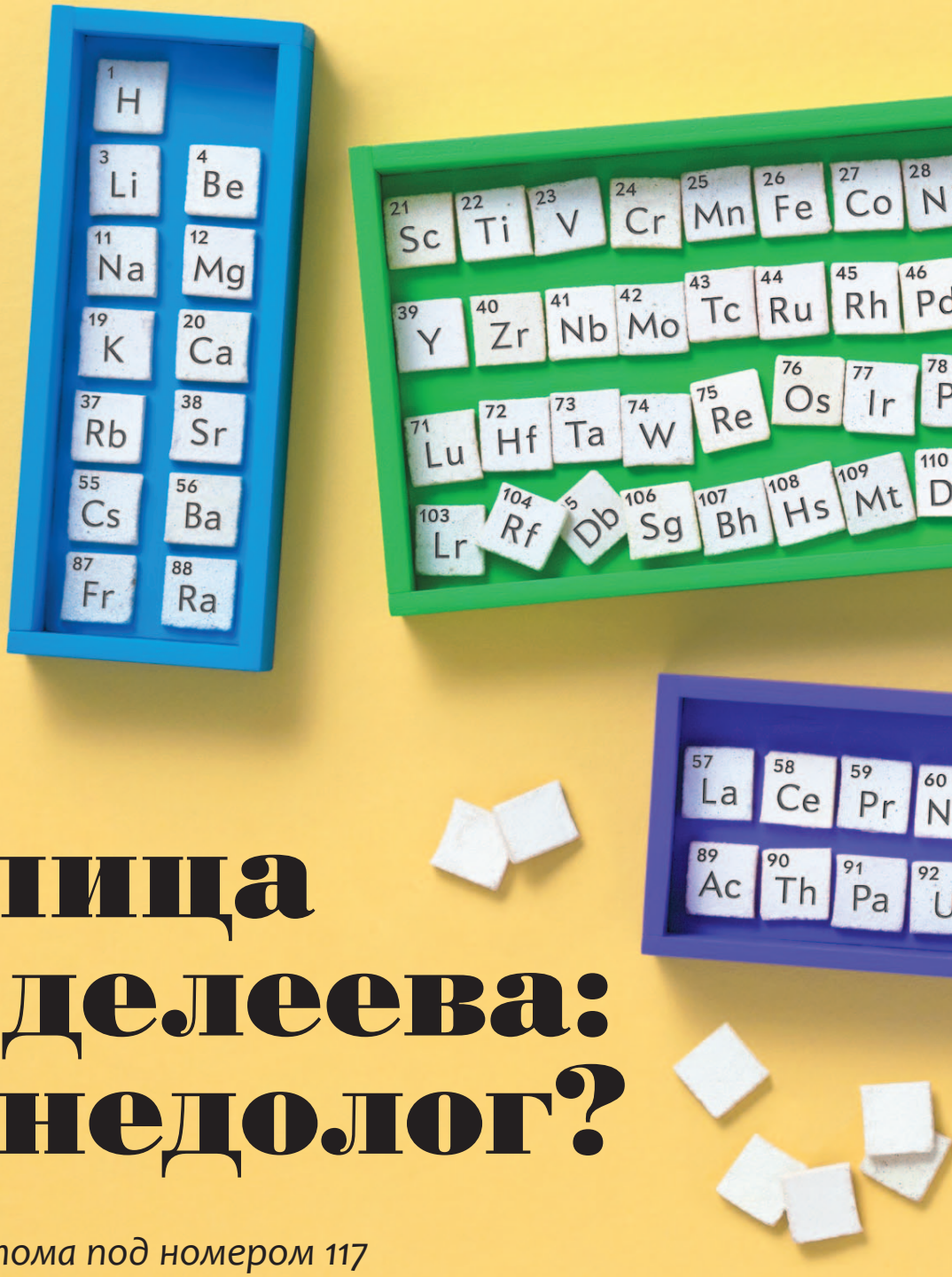
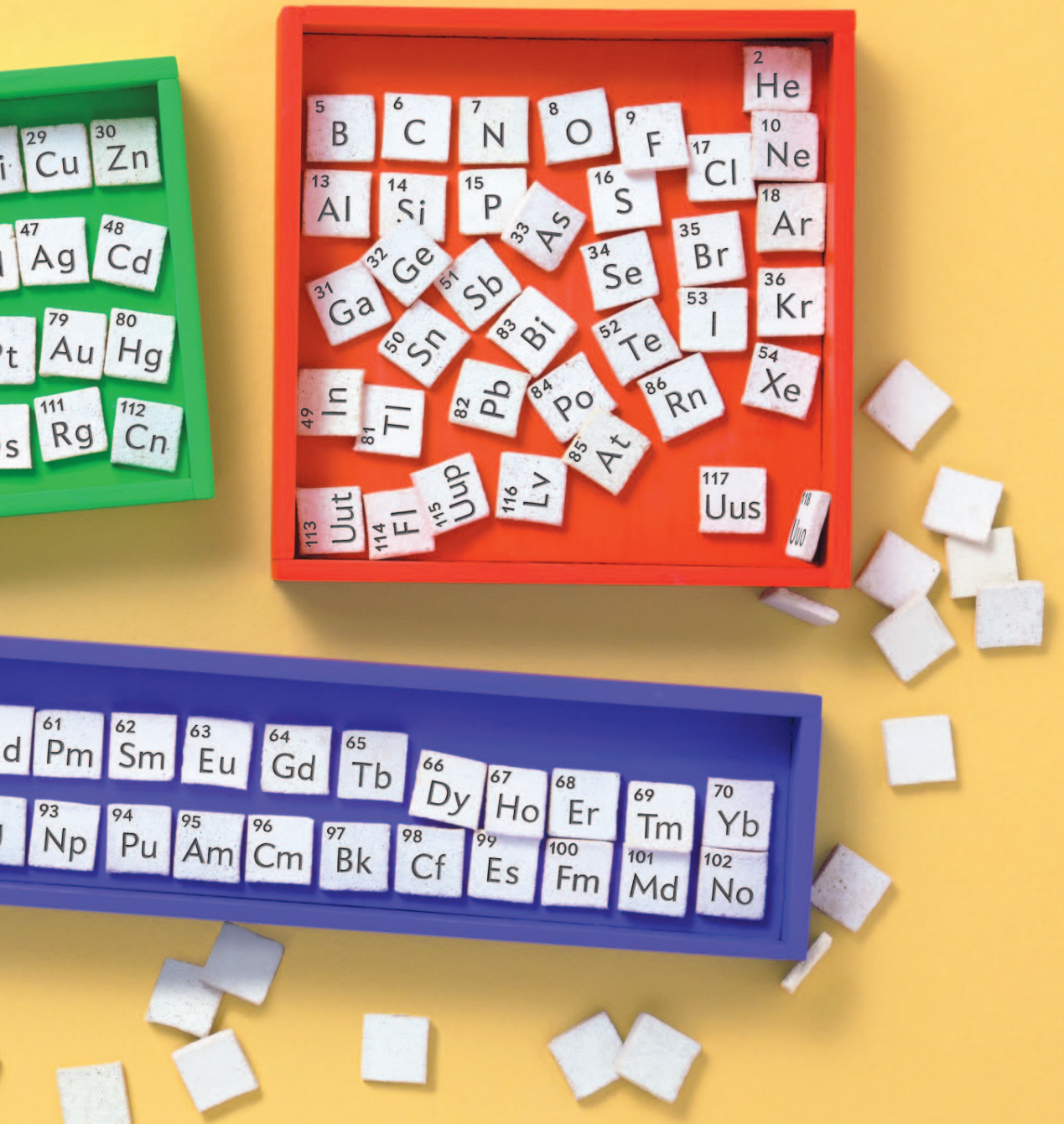


Эрик Скерри

Таблица Менделеева: век недолог?

С открытием атома под номером 117 в периодической системе химических элементов больше не осталось вакантных мест



Photograph by Holly Lindem

ОБ АВТОРЕ

Эрик Скерри (Eric Scerri) работает в Калифорнийском университете в Лос-Анджелесе. Занимается историей химии и связанными с ней философскими проблемами. Получил докторскую степень в Кингс-колледже Лондонского университета. Увлекается игрой на блюзовой гитаре. Скерри — автор нескольких книг; последняя из них — «История о семи элементах» *(A Tale of Seven Elements, 2013)*.

2010 г. от физиков-ядерщиков из России пришло известие о том, что ими синтезировано несколько ядер элемента 117. У нового атома пока нет названия, поскольку по традиции его существование должно получить подтверждение в ходе независимого эксперимента. Тем не менее номер 117 уже получил «постоянную прописку» в таблице Менделеева.

Все элементы с первого по 116-й плюс элемент номер 118 были открыты ранее, и теперь, с появлением 117-го, последняя свободная ячейка нижней строки таблицы приобрела законного хозяина. Это событие — уникальный момент в истории науки. Когда в 1860-е гг. русский ученый Д.И. Менделеев предложил свою периодическую систему химических элементов и представил ее в виде таблицы, в ней присутствовали все известные в то время элементы. Но оставалось довольно много свободных ячеек. Ученый высказал смелое предположение, что когда-нибудь их займут новые, не открытые пока элементы. Его гипотеза получила многократное подтверждение, но всякий раз в таблице оставались вакантные места. Сегодня эта история завершилась.

Будь Менделеев жив, он чувствовал бы себя триумфатором. Однако теперь может начаться новая история: не исключено, что физики-ядерщики синтезируют еще несколько элементов, и тогда в таблице появится новая строка, а в ней — новые незанятые ячейки.

Серьезные признаки того, что с таблицей не все так просто, стали появляться при заполнении нескольких последних ее ячеек. Под угрозой оказался сам принцип периодичности. Дело в том, что Менделеев предсказал не только существование новых элементов, но и их химические свойства исходя из того места в таблице, которое они займут. Все это было возможно благодаря ее фундаментальному свойству. Но по мере того как атомный номер открываемых элементов возрастал — а значит, возрастало число протонов в их ядрах, — все яснее становилось, что некоторые из них уже не подчиняются закону периодичности: так, типы связей, образуемых ими с другими атомами, отличаются от таковых для других элементов того же столбца. Объясняется это тем, что некоторые электроны, обращающиеся вокруг ядер самых тяжелых атомов, движутся со скоростью, составляющей по величине довольно значительную часть скорости света. С точки зрения физики они становятся релятивистскими частицами, отчего поведение атомов отличается от ожидаемого. Предвидеть, как именно изменится каждая орбиталь такого атома, чрезвычайно трудно. Это означает, что по мере заполнения таблицы Менделеева ее предсказательная сила становится все меньше.

Конец или начало?

Сегодня известно более тысячи вариантов таблицы. Они различаются расположением элементов и их числом, но все обладают одной общей фундаментальной особенностью: если их элементы расположить последовательно в порядке увеличения атомного номера, то через определенное число шагов химические свойства элементов начнут повторяться. Начнем, например, с лития. Ближайший к нему элемент со сходными свойствами — натрий. Оба они — мягкие металлы (без труда режутся ножом), бурно реагирующие с водой. Следующим элементом будет калий — и т.д.

В первых вариантах таблицы, в том числе и в предложенном Менделеевым, длина всех периодов (рядов) была равна восьми. Вскоре, однако, стало ясно, что четвертый и пятый периоды начинаются не с восьмого по счету элемента, а с 18-го. Соответственно, эти периоды были расширены — так образовался блок переходных металлов

! ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

- С открытием в 2010 г. 117-го элемента в периодической системе химических элементов — по крайней мере в ее традиционном виде — не осталось вакантных мест. Не исключено, однако, что таблица Менделеева будет расширяться с появлением новых элементов.
- Новые элементы могут отличаться по своим свойствам от тех, что расположены выше них в том же столбце, и тогда основополагающий закон периодичности, просуществовавший более полутора веков, будет нарушен.
- Такие аномалии в поведении элементов могут быть обусловлены действием релятивистских сил, в частности проявляющемся в уменьшении размеров некоторых электронных орбиталей.
- Физики-ядерщики не оставляют попыток синтезировать новые элементы с новыми типами орбиталей, но исследовать их свойства им, возможно, придется, располагая лишь несколькими короткоживущими атомами.

Периодическая таблица будущего

ЧУДЕСА СОВРЕМЕННОЙ ХИМИИ

Элементы в таблице Менделеева располагаются в порядке возрастания их атомных номеров и в соответствии с повторяемостью химических свойств. Эти свойства определяются в основном числом электронов на внешних орбиталях. При переходе от элементов с меньшим атомным номером к элементам с бóльшими номерами конфигурация внешних орбиталей изменяется в соответствии с периодическим законом. Так, у элементов с пятого по десятый эти орбитали относятся к типу *p*, затем картина повторяется с 13-го по 18-й элементы и т.д. *(голубой цвет)*.

У лития (*Li*) две *s*-орбитали, занятые тремя электронами (*не показаны*). У бора (*B*) две *s*-орбитали, занятые четырьмя электронами, и внешняя *p*-орбиталь с одним электроном.

Новая орбиталь — новый блок

Такую таблицу предложил в 1927 г. французский ученый Шарль Жане (1849–1932). Ее нижняя строка будет заполнена с открытием элементов 119 и 120 с внешними орбиталями *s*-типа. У элемента 121 появится орбиталь нового типа, *g*, и с него же начнется новая строка.

																		H 1	He 2
																		Li 3	Be 4
												B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	Na 11	Mg 12
												Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	K 19	Ca 20
							Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	Rb 37	Sr 38
							Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	Cs 55	Ba 56
	La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86	Fr 87	Ra 88
	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Ds 110	Rg 111	Cn 112	Uut 113	Fl 114	Uup 115	Lv 116	Uus 117	Uuo 118	119	120
121	122																															
	G-блок	F-блок													D-блок										P-блок						S-блок	

Через каждые два периода (строки) у элементов появляется новое семейство электронных орбиталей. Справа в качестве примера представлено по одной орбитали для каждого семейства.

(в традиционном представлении таблицы он находится в ее середине). Шестой период оказался еще длиннее — он состоял из 32 элементов и включал последовательность из 14 элементов, названных лантаноидами.

Начиная с 1937 г. было синтезировано несколько новых элементов. Первый из них, технеций, заполнил один из четырех пробелов в тогдашней таблице, которая насчитывала 92 элемента — от водорода до урана. Вскоре на свет появились еще три элемента: два из них (астат и прометий) физики синтезировали, третий (франций) имел природное происхождение. Но с заполнением всех пробелов дело не кончилось: в таблицу были включены новые элементы, более тяжелые, чем уран, одновременно появились и новые пропуски.

Американский физик и химик Гленн Сиборг (Glenn Seaborg) предложил объединить торий и протактиний с ураном и следующими за ним десятью элементами, с тем чтобы составить еще один период аналогично тому, как это было с лантаноидами. Этот ряд тоже состоял из 14 ячеек, а входящие в него элементы были названы актиноидами. Чтобы не загромождать таблицу, оба периода вынесены за ее пределы и помещены отдельно.

В первой половине XX в. стало ясно, что природа периодичности в расположении химических элементов уходит своими корнями в квантовую физику. В первую очередь это касается характера электронных орбит (орбиталей). Они подразделяются на несколько типов, различающихся формой и размером. Атомы с бóльшим атомным номером помимо таких же орбиталей, как у более легких атомов, имеют дополнительные орбитали других типов. У элементов первого периода одна *s*-орбиталь, на ней находится один электрон у водорода и два — у гелия. У элементов второго и третьего периодов на одну *s*-орбиталь больше, а кроме того добавляются три орбитали *p*-типа. На каждой из четырех *s*-орбиталей тоже могут находиться один или два электрона, а всего таких электронов может быть восемь — именно такова периодичность исходных вариантов таблицы. Элементы четвертого и пятого периодов помимо *s*- и *p*-орбиталей имеют орбитали типа *d*, в результате появляются десять новых мест для электронов, а длина периода увеличивается до 18. Наконец, у элементов последних двух периодов имеются орбитали *s*, *p*, *d* и *f*, и каждый период содержит 32 ячейки (18 + 14).

Когда Юрий Цолакович Оганесян с сотрудниками из Объединенного института ядерных исследований в Дубне сообщили о синтезе ими элемента 117, свободных мест в последних двух периодах не осталось *(см.: Оганесян Ю. Острова стабильности // ВМН, № 3, 2005)*. Помимо удовлетворения от выполненной работы

Illustration by Jen Christiansen

все имеющие к ней отношение испытывают и беспокойство: что же дальше? Элемент 118, последний в таблице, — единственный, у которого заполнены все его *s*-, *p*-, *d*- и *f*-орбитали.

Если когда-нибудь физики синтезируют новые элементы, место им найдется только в следующем, не существующем пока периоде. Он начнется с элемента 119, который, скорее всего, и будет получен первым. У него и следующего, 120-го, элемента снова будет простейшая из орбиталей — *s*. Но с открытием элемента 121 начнется совершенно новый блок с элементами, имеющими неизвестные ранее *g*-орбитали. Как и прежде, с появлением орбитали нового типа у электронов возникнут дополнительные возможности для размещения, что неизбежно приведет к увеличению периода таблицы.

Заполнение периодической системы элементов со всеми ее строками и столбцами — то, что стало бы исполнением мечты ее автора Д.И. Менделеева, — никак не удовлетворило бы создателя специальной теории относительности Альберта Эйнштейна.

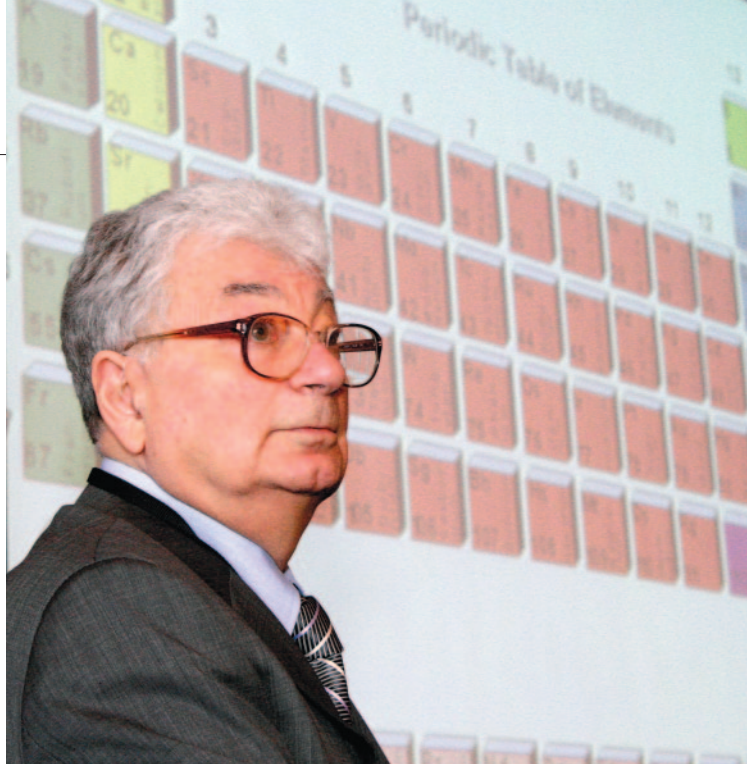
Наступление на таблицу

С увеличением атомного номера элемента возрастает заряд его ядра, поскольку в нем появляется все больше протонов. Параллельно увеличивается скорость движения электронов на внутренних орбиталях и наступает момент, когда в поведении атомов значительную роль начинают играть релятивистские эффекты. Они приводят к уменьшению размеров внутренних орбиталей, делая их более стабильными. Все остальные орбитали, включая те, на которых находятся валентные электроны, определяющие химические свойства элементов, тоже «ужимаются».

Все эти феномены получили название прямых релятивистских; они возрастают с увеличением заряда ядра атома. В отличие от них так называемые «непрямые» релятивистские эффекты дестабилизируют *d*- и *f*-орбитали. Происходит их своего рода электростатическое экранирование *s*- и *p*-электронами, отрицательный заряд которых частично нейтрализует притяжение со стороны положительного ядра. В результате электростатическое притяжение со стороны ядра на удаленные электроны уменьшается.

С некоторыми релятивистскими эффектами подобного рода мы сталкиваемся в повседневной жизни. Так, именно они определяют цвет золота, столь разительно отличающийся от цвета соседствующих с ним элементов в *d*-блоке таблицы, например серебра, расположенного прямо над золотом.

Когда атом металла, входящий в *d*-блок, поглощает фотон определенной длины волны, один из его электронов переходит с *d*-орбитали на расположенную прямо над ним *s*-орбиталь. У серебра энергетический зазор между этими двумя орбиталями довольно велик, так что переход могут вызвать только УФ-фотоны. Фотоны меньшей энергии просто отскакивают от атома, поэтому из серебра можно изготавливать зеркала, близкие к совершенным.



***Юрий Оганесян**, руководитель группы физиков, которые синтезировали 117-й элемент и сейчас пытаются получить следующий новый элемент — номер 119*

Что же касается золота, то релятивистские эффекты приводят к уменьшению энергии его *s*-орбиталей и к повышению — *d*-орбиталей. Зазор между ними сужается, и для перехода электрона $d \rightarrow s$ достаточно энергии «синего» фотона. Фотоны всех других цветов отражаются от поверхности металла, и мы видим типичный для золота желтый цвет (белый минус синий).

Как еще могут повлиять релятивистские эффекты на свойства золота? Выяснением этого занялась группа финских ученых во главе с Пекка Пиикко (Pekka Pyykkö) из Хельсинкского университета. По их оценкам, золото может связываться с другими атомами совершенно необычным способом. Впоследствии соединения, которые они ожидали найти, были действительно обнаружены. Так, атомы золота образуют связи с атомами ксенона, инертного газа, и также тройные связи с атомами углерода. Еще больший интерес представляет молекула сферической формы с участием одного атома вольфрама и 12 атомов золота, напоминающая молекулы фуллеренов, которые состоят только из атомов углерода. «Золотые» фуллерены образуются спонтанно при испарении вольфрама и золота в атмосфере гелия.

В рамках квантовой механики получает объяснение и каталитическое действие кластеров из атомов золота, в частности их способность расщеплять токсичные соединения в выхлопных газах автомобилей, — при том что золото как таковое подобной способностью не обладает.

Тяжеловесы преподносят сюрпризы

Несмотря на релятивистские эффекты, золото и другие элементы не слишком отклоняются в своем поведении от того, что предсказывает для них таблица Менделеева. До недавнего времени это относилось и ко многим новым элементам. Но с открытием наиболее тяжелых элементов

COURTESY OF FLEROV LABORATORY

ситуация изменилась: большинство из них вели себя так, что это вызывало серьезные сомнения в правильности периодической системы.

Используя ускорители элементарных частиц для разгона и столкновения ядер тяжелых атомов, физики получили возможность создавать сверхтяжелые элементы с атомным номером больше 103. Проведенные в 1990-х гг. эксперименты с участием резерфордия (104) и дубния (105) позволили предположить, что свойства этих элементов не соответствуют месту, занимаемому ими в таблице. Так, Кен Червински (Ken Czerwinski) из Калифорнийского университета в Беркли обнаружил, что в растворе резерфордий ведет себя аналогично плутонию, находящемуся от него в таблице довольно далеко. Дубний же походил скорее на протактиний, тоже не ближайший к нему элемент. В соответствии с периодическим законом резерфордий и дубний должны вести себя так, как расположенные прямо над ними гафний и тантал соответственно.

В ходе последних экспериментов физикам удавалось получить сверхтяжелые элементы только в очень малых количествах. Так, элемент 117 был представлен всего шестью атомами. Сверхтяжелые элементы к тому же крайне нестабильны и распадаются на более легкие компоненты за доли секунды. Экспериментаторам остается только наблюдать за этими осколками, но и это дает кое-какую информацию о физических и химических свойствах исходных ядер. В таких условиях никакие реакции в растворе, чаще всего проводимые в химии, невозможны. Чтобы получить какую-то информацию, приходится придумывать новые, весьма изощренные методы.

Результаты экспериментов со следующими двумя элементами, 106-м и 107-м, казались обескураживающими. В отличие от элементов 104 и 105, сиборгий и борий вели себя в полном соответствии с их положением в таблице Менделеева. Значит, периодическая система все-таки работает?

Интересно было посмотреть, как поведет себя элемент 112: подобно ртути, находящейся прямо над ним, или подобно инертному газу радону — в соответствии с некоторыми квантово-механическими расчетами. Помимо самого элемента 112 физики синтезировали тяжелые изотопы ртути и радона. (Ртуть и радон присутствуют в достаточных количествах в природе, но было решено изучить свойства их синтетических аналогов, а не полагаться на данные, полученные для более легких изотопов.)

Все три элемента проверили на способность связываться с двумя веществами: золотом и льдом. Для этого подложку охладили до очень низких температур и покрыли одну ее половину золотом, а другую — льдом. Если элемент 112 — металл, то он должен связываться с атомами золота, а если аналогичен инертному газу радону, то со льдом. На сегодня результаты, полученные в разных лабораториях, не согласуются друг с другом, и ситуация далека от разрешения. По данным Роберта Эйхлера (Robert Eichler) из Института Пауля Шерера в Швейцарии, поведение 114-го элемента тоже предполагает наличие релятивистских эффектов.

Более четкие данные удастся получить после того, как будут синтезированы другие сверхтяжелые элементы. Правда, здесь возникает вопрос более общего характера: есть ли у таблицы Менделеева конец? Считается, что когда число протонов становится слишком большим, ядро не образуется даже на короткое время. Но что значит — «слишком большое число»? В предположении, что ядро имеет точечные размеры, максимальное число протонов, при котором оно еще может существовать, равно 137. Если же считать, что объем ядра не бесконечно мал, то это число возрастает до 172–173.

До сих пор неясно, обладают ли тяжелые элементы такими же свойствами, как и стоящие выше них в столбце. Большого практического значения это не имеет (по крайней мере в ближайшей перспективе), для основной массы элементов принцип периодичности остается незыблемым. Классической химии вряд ли придется иметь дело с элементами большой атомной массы: их ядра крайне нестабильны, они распадаются почти сразу же после образования.

Пока неизвестно, будет ли соблюдаться для сверхтяжелых атомов принцип, согласно которому все элементы в столбце обладают одинаковыми свойствами

Но вопрос о роли релятивистских эффектов крайне важен для химии как области науки. Если периодический закон перестает работать, то химия в каком-то смысле становится частью физики, в противном случае она сохраняет свою самостоятельность. Пока же Менделеев мог бы только радоваться успехам своего любимого детища. ■

Перевод: Н.Н. Шафрановская

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ

■ The Periodic Table, Its Story and Its Significance. Eric Scerri. Oxford University Press, 2007.

■ A Suggested Periodic Table up to Z ≤ 172, Based on Dirac — Fock Calculations on Atoms and Ions. Pekka Pyykkö in Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 1, pages 161–168; 2011.

■ A Very Short Introduction to the Periodic Table. Eric Scerri. Oxford University Press, 2011.

■ Слайд-шоу об истории таблицы Менделеева см. по адресу: ScientificAmerican.com/jun2013/periodic-table